

de1075103/pn

L2 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2007 ACS on STN  
ACCESSION NUMBER: 1961:87554 CAPLUS  
DOCUMENT NUMBER: 55:87554  
ORIGINAL REFERENCE NO.: 55:16566c-d  
ENTRY DATE: Entered STN: 22 Apr 2001  
TITLE: Continuous preparation of epichlorohydrin from glycerol  
INVENTOR(S): Andreas, Friedrich; Berthold, Horst; Slowak, Helmut  
PATENT ASSIGNEE(S): VEB Leuna-Werke "Walter Ulbricht"  
DOCUMENT TYPE: Patent  
LANGUAGE: Unavailable  
US PATENT CLASSIF.: 120  
CLASSIFICATION: 10G (Organic Chemistry: Heterocyclic Compounds)  
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
DE 1075103	----	19600211	DE	-----

<--

PATENT CLASSIFICATION CODES:

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
DE 1075103	INCL	120

ABSTRACT:

A continuous process was described in which anhyd. HCl was introduced into a vessel contg. glycerol at 110-20.degree./460-560 mm., causing the azeotrope of H<sub>2</sub>O (35%) and dichlorohydrin (50%) to distil with excess HCl (15%). The distillate and 10-20% lime water were heated at 60.degree./100 mm. to give epichlorohydrin which distd. at 50-60.degree. as an azeotrope with H<sub>2</sub>O.



## AUSLEGESCHRIFT 1 075 103

V 14949 IVb/12 o

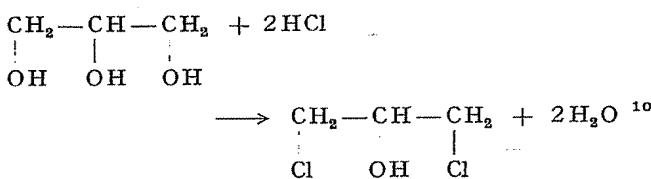
ANMELDETAG: 27. AUGUST 1958

BEKANNTMACHUNG  
DER ANMELDUNG  
UND AUSGABE DER  
AUSLEGESCHRIFT: 11. FEBRUAR 1960

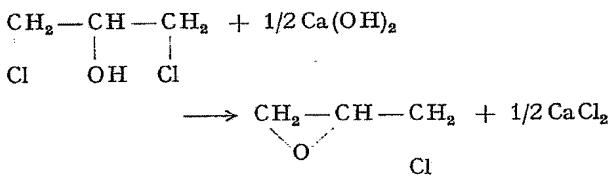
## 1

Die Herstellung von Epichlorhydrin aus Glyzerin läßt sich über die folgenden Reaktionsstufen erreichen:

1. Dichlorhydrindarstellung aus Glyzerin und wasserfreier Salzsäure



2. Verseifung des Dichlorhydrins zum Epichlorhydrin mittels Kalkmilch



Die Durchführung der Dichlorhydrindarstellung erfolgt dabei im allgemeinen in der Weise, daß man in Glyzerin, das auf 100°C erhitzt wird, so lange wasserfreien Chlorwasserstoff einleitet, bis die Gewichtszunahme etwa 25% über dem theoretischen Wert liegt. Den zur Umsetzung benötigten Chlorwasserstoff erhält man entweder durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kochsalz oder aber zweckmäßiger durch Umsetzung von Chlor mit Wasserstoff.

Bei der oben geschilderten Arbeitsweise neutralisiert man das Reaktionsgemisch nach Beendigung der Chlorwasserstoffzugabe bei Raumtemperatur mit Soda, um überschüssigen Chlorwasserstoff zu binden. Das gebildete Dichlorhydrin scheidet sich dabei als untere Schicht ab und kann nach Abtrennen und Nachwaschen mit Wasser durch fraktionierte Vakuumdestillation gereinigt werden. Das so erhaltene reine Dichlorhydrin wird mit Kalk oder Lauge zum Epichlorhydrin verseift.

In dieser Weise lassen sich zwar sehr reine Endprodukte in guter Ausbeute gewinnen. Das Verfahren ist jedoch verhältnismäßig umständlich.

Es wurde nun gefunden, daß sich dieses Verfahren wesentlich vereinfachen und kontinuierlich gestalten läßt, wenn man durch auf 100 bis 130°C erhitztes Glyzerin, das sich in einer unter schwachem Vakuum stehenden Destillationsapparatur befindet, einen lebhaften Strom von trocknem Chlorwasserstoff leitet. Hierbei bildet sich in gleicher Weise das gewünschte

## Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Epichlorhydrin aus Glyzerin

5

Anmelder:

VEB Leuna-Werke »Walter Ulbricht«,  
Leuna (Kr. Merseburg)

Dr. Friedrich Andreas, Leuna (Kr. Merseburg),  
Horst Berthold, Bad Dürrenberg,  
15 und Dipl.-Ing. Helmut Slowak, Leuna (Kr. Merseburg),  
sind als Erfinder genannt worden

## 2

Dichlorhydrin. Durch das Arbeiten unter schwachem Vakuum destilliert das entstandene Dichlorhydrin sofort nach seiner Bildung fortlaufend als azeotropes Gemisch mit Wasser und überschüssigem Chlorwasserstoff ab. Auf diese Weise wird das Dichlorhydrin daran gehindert, weitere Reaktionen einzugehen, die zu unerwünschten Nebenprodukten führen und die Ausbeute verschlechtern.

Es wurde weiterhin gefunden, daß sich das anfallende Azeotrop sehr vorteilhaft ohne Isolierung des reinen Dichlorhydrins zum Epichlorhydrin umsetzen läßt, wenn man das gesamte Destillat mit überschüssiger Kalkmilch verröhrt, das Gemisch auf 40 bis 80°C erhitzt und das entstehende Epichlorhydrin im Vakuum laufend durch Destillation entfernt. Hierdurch ist es möglich, die umständliche Neutralisation, bei der erhebliche Mengen an Soda verbraucht werden, zu umgehen. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Vakuumdestillation des stark korrodierenden Dichlorhydrins wegfällt.

Neutralisation und Verseifung lassen sich ebenfalls kontinuierlich durchführen, wenn sie in einem liegenden Reaktionsgefäß in der Weise vorgenommen werden, daß Kalkmilch und rohes Dichlorhydringemisch fortlaufend gemeinsam an dem einen Ende des Rohres zufließen und in dem liegenden Gefäß unter Vakuum auf 40 bis 80°C erhitzt werden. Dabei geht das vorhandene Dichlorhydrin restlos in Epichlorhydrin über und destilliert am anderen Ende des Rohres fortlaufend ab, während die verbrauchte Kalkmilch über einen Siphon ebenfalls kontinuierlich ausgeschleust wird.

Schließlich wurde gefunden, daß an Stelle von reinem Chlorwasserstoffgas auch bei anderen Reak-

tionen anfallende Chlorwasserstoff enthaltende Abgase mit Erfolg Verwendung finden können. So läßt sich die Umsetzung beispielsweise ohne Schwierigkeit mit einem bei der Sulfochlorierung anfallenden Abgas, das durchschnittlich 60 bis 70 Volumprozent Chlorwasserstoff, etwa 10 Volumprozent Schwefeldioxyd und 20 bis 30 Volumprozent Luft enthält, durchführen.

Das in beiden Stufen kontinuierlich betriebene Verfahren ermöglicht es, in kleinen Reaktionsbehältern 10 große Durchsätze zu erzielen.

Das erfundungsgemäße Verfahren ist nachstehend an Hand der Zeichnung für die Verwendung Chlorwasserstoff enthaltender Abgase beschrieben.

In ein auf 110 bis 120° C beheiztes und konstant 15 zu etwa 60 Volumprozent mit Glyzerin gefülltes Reaktionsgefäß 1 wird bei einem Vakuum von 460 bis 560 mm Hg laufend das 70 bis 80 Volumprozent Chlorwasserstoff enthaltende Abgas eingeleitet. Bei Einhaltung der Reaktionstemperatur von 110 bis 20 120° C destilliert das gebildete Dichlorhydrin unter dem oben angegebenen Vakuum fortlaufend im Gemisch mit Reaktionswasser und überschüssigem Chlorwasserstoff bei etwa 100° C ab und sammelt sich in der Vorlage 2.

Das anfallende Destillat hat im Durchschnitt folgende Zusammensetzung: 50% Dichlorhydrin, 35% Wasser, 15% Chlorwasserstoff.

In dem Maße wie das Reaktionsgemisch abdestilliert, wird aus dem Vorratsgefäß 3 laufend frisches 30 Glyzerin zugeführt, so daß im Reaktionsgefäß immer die gleiche Flüssigkeitsmenge vorhanden ist.

Das erhaltene Destillat wird nun ohne Neutralisation und Destillation gemeinsam mit 10- bis

20%iger Kalkmilch aus dem Vorratsbehälter 4 bei 60° C und unter einem Vakuum von etwa 100 mm Hg kontinuierlich an einem Ende eines liegenden, mit Dampf beheizten Eisenrohres 5 eingeleitet. Das bei der Verseifung entstehende Epichlorhydrin destilliert dann bei 50 bis 60° C mit Wasser als konstant siedendes Gemisch am oberen Teil des anderen Rohrendes ab. Dieses Gemisch trennt sich in den Vorlagen 6. Die verbrauchte Kalkmilch fließt am gleichen Rohrende an der unteren Seite des Rohres in die Vorlagen 7 ab. Das anfallende rohe Epichlorhydrin ist verhältnismäßig rein. In der Kolonne 8 wird es durch fraktionierte Destillation bei einem Vakuum von etwa 100 mm Hg gereinigt.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Epichlorhydrin aus Glyzerin durch Umsatz mit Chlorwasserstoff zum Dichlorhydrin und anschließende alkalische Verseifung, dadurch gekennzeichnet, daß man in auf 100 bis 130° C erhitztes Glyzerin unter schwachem Vakuum fortlaufend Chlorwasserstoffgas einleitet, das dabei entstehende Dichlorhydrin als Azeotrop mit dem Reaktionswasser und dem nicht umgesetzten Chlorwasserstoff fortlaufend durch Destillation entfernt und das Destillat unmittelbar in einem Arbeitsgang mit Kalkmilch kontinuierlich neutralisiert und zum Epichlorhydrin verseift.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle von reinem Chlorwasserstoffgas Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd enthaltende Abgase verwendet werden.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

